



(19)

österreichisches
patentamt

(10)

AT 414 274 B 2006-10-15

(12)

Patentschrift

- (21) Anmeldenummer: A 1674/2002 (51) Int. Cl.⁷: G01N 29/02
(22) Anmeldetag: 2002-11-07
(42) Beginn der Patentdauer: 2006-01-15
(45) Ausgabetag: 2006-10-15

(56) Entgegenhaltungen:
WO 00/55613A1 US 4788466A
US 4783987A

(73) Patentinhaber:
AVL LIST GMBH
A-8020 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:
KREMPFL PETER W. DR.
KAINBACH BEI GRAZ, STEIERMARK
(AT).
KRISPEL FERDINAND MAG.
WUNDSCHUH, STEIERMARK (AT).

(54) **VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG PHYSIKALISCHER ODER CHEMISCHER PARAMETER EINER DÜNNEN MATERIALSCHICHT**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht auf einem piezoelektrischen Resonator, wobei die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung des Resonators gemessen wird und wobei zumindest eine zur Resonatoranregung (drive level) proportionale Größe, vorzugsweise der Resonatorstrom oder die Verlustleistung des Resonators auf einen vorgebbaren Wert eingestellt wird. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass der Verlauf der Resonanzfrequenz und/oder der Dämpfung in Abhängigkeit der zur Resonatoranregung proportionalen Größe aufgezeichnet wird. Als Resonatormaterial wird bevorzugt GaPO₄ verwendet.

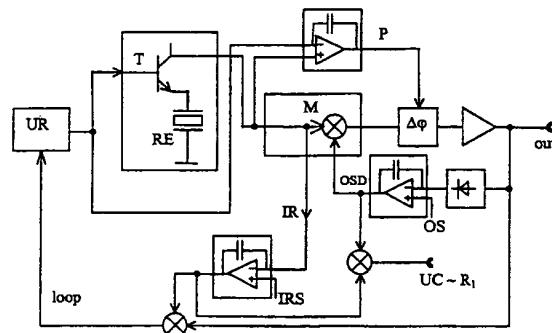


Fig. 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht auf einem piezoelektrischen Resonator, wobei die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung des Resonators gemessen wird, wobei zumindest eine zur Resonatoranregung (drive level) proportionale Größe, vorzugsweise der Resonatorstrom oder die Verlustleistung des Resonators auf einen vorgebbaren Wert eingestellt wird.

Zur Durchführung derartiger Messverfahren werden sogenannte Kristallmikrowaagen verwendet, bei welchen ein piezoelektrischer Resonator mit einer dünnen Schicht beladen wird. Dabei können Stoffe mit Dicken von wenigen Moleküllagen auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht werden. Bei bekannten Systemen wird hauptsächlich die Frequenz als Messgröße verwendet. Erweiterte Systeme benutzen auch noch die Dämpfung des Resonators zur Charakterisierung der Schicht.

Kristallmikrowaagen sind zur Bestimmung sehr kleiner Massen im Bereich von Nanogramm entwickelt worden und funktionieren meist auf Schwingquarzbasis. Das Prinzip einer Kristallmikrowaage ist in Fig. 1 dargestellt. Die ersten Mikrowaagen wurden zur Dickenmessung von Schichten eingesetzt. Dabei wird ein piezoelektrischer Resonator RE, vorzugsweise Quarz, mit einer dünnen Materialschicht MS, wie zum Beispiel eine Metallschicht, beaufschlagt (z.B. bedampft oder besputtert). Nach Sauerbrey Günter, Z. Phys. 155 (1959), 206-222 kommt es durch die zusätzliche Massenbeladung zu einer Verschiebung der ursprünglichen Resonanzfrequenz f_R des Resonators.

$$\Delta f_R = -C\Delta m' = -\frac{2f_R^2}{\sqrt{\rho c_{\text{eff}}^D}} \Delta m' \quad \text{mit } \Delta m' = \rho_z d \quad (1)$$

Dabei wird ein linearer Zusammenhang zwischen einer zusätzlichen Massenbeladung $\Delta m'$ und der daraus resultierenden Frequenzverschiebung Δf_R vorausgesetzt. Die Dichte ρ und die effektive elastische Konstante c_{eff}^D sind Materialkonstanten des Resonators. Die zusätzliche Schicht ergibt sich aus der Beziehung $\Delta m' = \rho_z d$, wobei ρ_z die Dichte und d die Dicke der Schicht ist.

In den letzten Jahren hat sich eine neue Anwendung auf der Basis von Mikrowaagen herauskristallisiert. In zunehmendem Maße werden Flüssigkeitszellen verwendet, wobei die Oberfläche des Resonators mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm überzogen wird. Dadurch können die Eigenschaften der Flüssigkeit, aber insbesondere Reaktionen der Flüssigkeit mit anderen Substanzen, wie sie z. B. in der Immunologie auftreten, charakterisiert werden. Durch die viskose Schicht wird der Resonator stärker gedämpft als bei der normalen Schichtdickenbestimmung, so dass zur Bestimmung der Resonanzfrequenz neue Systeme herangezogen werden mussten, da die bisher verwendeten Oszillatoren bei starken Dämpfungen nicht funktionieren.

Weiters hat sich herausgestellt, dass die Gleichung (1) nur unter ganz bestimmten Bedingungen gilt (dünne, steife Schichten) und es wurden zahlreiche Modifikationen vorgeschlagen. In einigen Formeln kam als zusätzliche Größe (außer der Resonanzfrequenz, bzw. deren Änderung) die Dämpfung des Resonators dazu. Allerdings gibt es nur wenige Systeme, wie z.B. in der US 6,006,589 A geoffenbart, welche diese Messgröße auch wirklich erfassen. Dabei werden beispielsweise Dämpfung und Resonanzfrequenz aus einer abklingenden Schwingung erzielt.

Ältere Messverfahren auf Oszillatorkristallbasis werden nur in einfachen Fällen angewendet, da die Dämpfung bei Flüssigkeitsmikrowaagen oft so hoch ist, dass herkömmliche Oszillatoren die angeregte Schwingung nicht genügend stützen können.

Aufgabe der Erfindung ist es, ausgehend von den bekannten Verfahren zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht auf einem piezoelektrischen Resonator ein effizientes, kostengünstiges Messverfahren vorzuschlagen, welches insbesondere auch in Flüssigkeiten eingesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der Verlauf der Resonanzfrequenz und/oder der Dämpfung in Abhängigkeit der zur Resonatoranregung proportionalen Größe aufgezeichnet wird.

- 5 Im Unterschied zu bekannten Messverfahren mit piezoelektrischen Resonatoren, bei welchen die Amplitude des Resonators konstant gehalten wird (wie beispielsweise in der WO 00/55613 A1 oder der US 4,788,466 A beschrieben), wird bei der Erfindung die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung beispielsweise während der Beladung des Resonators als Funktion der Resonatoranregung oder der Verlustleistung des Resonators aufgezeichnet und 10 zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter der Materialschicht auf dem piezoelektrischen Resonator herangezogen.

Es wird somit zu den bereits bisher verwendeten Messgrößen Resonanzfrequenz, und Dämpfung ein zusätzlicher Messparameter, nämlich der funktionale Zusammenhang zwischen einer 15 veränderlichen Resonatoranregung und der Resonanzfrequenz bzw. Dämpfung, eingeführt. Die Größen Resonanzfrequenz und/oder Dämpfung können dann in Abhängigkeit unterschiedlicher Werte der Verlustleistung des Resonators oder des Resonatorstroms z.B. als Kurvenschar 20 aufgezeichnet werden. Eine besonders vorteilhafte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich dann, wenn der Resonator in Kontakt mit einer Flüssigkeit eingesetzt wird.

Der Resonator wird bevorzugt mit einem amplitudengeregelten Oszillator betrieben, wobei entweder die Verlustleistung des Resonators oder der Resonatorstrom konstant gehalten und der Verlauf der Resonanzfrequenz und/oder der Dämpfung des Resonators aufgezeichnet wird. Bisher verwendete Oszillatorschaltungen haben nur eine ungenügende oder gar keine Amplitudenkonstanz, so dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt auf amplitudengeregelte 25 Schaltungen zurückgegriffen wird. Mit dieser Regelung wird üblicherweise der Strom durch den Resonator auf einen bestimmten Wert eingestellt.

Alternativ zum Strom kann auch die Verlustleistung am Resonator geregelt werden. Eine von 30 diesen Einstellungen wird dann über einen Messvorgang konstant gehalten, auch wenn sich Frequenz und Dämpfung ändern. Nach durchgeföhrter Messung kann die Leistung oder der Strom des Resonators verändert werden und mit der neuen Belastung ein weiterer Messvorgang gestartet werden, so dass sich Frequenz- und Dämpfungsverlauf, abhängig von der eingestellten Resonatoranregung (Leistung oder Strom), bestimmen lassen (= DLD drive level 35 dependence).

Im idealen Falle ist die Ausgangsfrequenz eines Oszillators gleich der Resonanzfrequenz des Resonators. Infolge der Beladung einer Kristallmikrowaage kommt es gemäß Gleichung (1) zur Änderung der Resonanzfrequenz und dadurch auch zur Änderung der Arbeitsfrequenz des 40 Oszillators. Der nicht ideale Verstärker im Oszillatorkreis ändert damit auch den Phasenzusammenhang zwischen seinem Eingang und Ausgang. Da in einer Oszillatorschleife der Phasendurchlauf insgesamt ein ganzzahliges Vielfaches von 360° sein muss, reagiert der Resonator bei der geringsten Phasenänderung mit einer kompensierenden Phasenänderung, so dass durch den Phasenoffset im Resonator auch die Frequenz etwas verschoben wird, mit welcher 45 der Oszillator arbeitet. Die neue Ausgangsfrequenz ist dadurch nicht mehr die Resonanzfrequenz des Resonators sondern weicht davon je nach verwendeter Elektronik und Resonatorgüte ab. Zusätzlich zur Frequenzänderung wird die Dämpfung verfälscht, da aufgrund der Phasenänderung am Resonator, die Frequenz nicht mehr am Punkt der minimalen Impedanz des Resonators bestimmt wird. Da die Güte des Resonators aufgrund der Dämpfung bei der Beladung 50 mitgeändert wird, kann der Fehler in der Bestimmung der Resonanzfrequenz bei starken Beladungen (große Resonanzfrequenzverschiebung und hohe Dämpfung) ziemlich groß werden.

In einer Weiterbildung der Erfindung wird daher vorgeschlagen, dass die durch die Materialschicht verursachte Phasenänderung am Resonator gemessen und mit diesem Messwert die 55

5 Oszillatorkreis auf die Resonanzfrequenz des Resonators geregelt wird. Dabei wird die Phaseninformation einem Phasenstellelement zugeführt, um die Phasenänderung am Resonator genau zu kompensieren. Diese Phasenregelschleife sorgt dafür, dass auch bei starker Beladung der Kristallmikrowaage die Oszillatorkreisfrequenz direkt mit der Resonanzfrequenz des Resonators übereinstimmt. Außerdem wird dadurch der Resonator immer in der Nähe seines Impedanzminimums betrieben, sodass die Dämpfung mit dem Absolutwert der minimalen Impedanz des Resonators korreliert.

10 Die Erfindung wird im Folgenden anhand von zum Teil schematischen Zeichnungen näher erläutert.

15 Es zeigen: Fig. 1 das Prinzip einer Kristallmikrowaage sowie Fig. 2 das Funktionsprinzip eines amplitudengeregelten Oszillators, wobei zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Resonatorstrom konstant gehalten wird und Fig. 3 eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei welcher die Verlustleistung des Resonators konstant gehalten wird.

Das in Fig. 1 dargestellte Prinzip einer Kristallmikrowaage wurde bereits eingangs beschrieben.

20 Fig. 2 zeigt eine Ausführungsvariante eines Schaltbildes zur Durchführung des erfindungsgemäßen Messverfahrens. Die Spannung U_R wird dem Resonator R_E und dem Strom-Spannungswandler T zugeführt. Die dem Resonatorstrom proportionale Spannung I_R wird nach dem Durchlaufen des Multiplizierers M und des Phasenstellgliedes $\Delta\phi$ mit der Ausgangssollspannung O_S verglichen. Dem Multiplizierer M wird das Fehlersignal O_{SD} zugeführt, so dass die Ausgangsspannung out immer der Ausgangssollspannung O_S entspricht. Die Resonatorspannung U_R und die zum Resonatorstrom proportionale Spannung I_R werden über den Phasenkomparator P und das Phasenstellglied $\Delta\phi$ in Phase gehalten, so dass der Oszillator immer auf der exakten Serienresonanz des Resonators R_E arbeitet. Die dem Resonatorstrom proportionale Spannung I_R wird mit dem Sollwert I_{RS} verglichen. Die Spannung U_R wird über die Rückkopplung loop so eingestellt, dass die dem Resonatorstrom proportionale Spannung I_R auf dem eingestellten Sollwert I_{RS} gehalten wird. Wird der Sollwert I_{RS} verändert, z.B. mit Hilfe eines Potentiometers, kann ein anderer Resonatorstrom gewählt werden. Dieser wird wieder während des Messvorgangs konstant gehalten.

35 Fig. 3 zeigt eine Ausführungsvariante des Schaltbildes nach Fig. 2, bei der die Verlustleistung des Resonators als Regelgröße verwendet wird. Die Schaltung wird dazu um einen Multiplizierer M_1 ergänzt, um die Verlustleistung P_R (Produkt Strom mal Spannung) des Resonators R_E zu erfassen, wobei der Resonator R_E auf dem Sollwert der Leistung P_{RS} gehalten wird.

40 Das erfindungsgemäße Messverfahren kommt besonders bei den stark gedämpften Flüssigkeitsmikrowaagen zur Geltung. Ein weiterer Vorteil gegenüber von passiven Messmethoden wie sie z. B. mit einem Netzwerkanalysator durchgeführt werden, ist die wählbare, aber im Messverlauf konstante Belastung des Resonators, während bei herkömmlichen Mikrowaagen im allgemeinen nur die Spannung am Resonator konstant gehalten wird und sich der Strom abhängig von der jeweiligen Impedanz einstellt.

45 Besonders vorteilhaft bei Kristallwaagen ist die Verwendung von $GaPO_4$ als Resonatormaterial, da die Dämpfungen niedriger, die Frequenzänderungen bei Beladung jedoch höher sind, als bei vergleichbaren Quarzresonatoren.

50 Die Erfindung zeichnet sich insbesondere durch folgende Punkte aus:

- 1) Die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung wird in Abhängigkeit von der elektrisch messbaren Resonatoranregung (drive level) eines piezoelektrischen Resonators bestimmt.
- 55 2) Beispielsweise wird die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung abhängig vom Strom

durch den Resonator bestimmt.

3) Beispielsweise wird die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung abhängig von der Verlustleistung im Resonator bestimmt.

5

4) Die Phasenänderung aufgrund der Resonatorbeladung, welche eine Verschiebung der gemessenen Resonanzfrequenz verursacht, wird mit einem Phasenregelkreis kompensiert.

10 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bestimmung physikalischer oder chemischer Parameter einer dünnen Materialschicht auf einem piezoelektrischen Resonator, wobei die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung des Resonators gemessen wird, wobei zumindest eine zur Resonatoranregung (drive level) proportionale Größe, vorzugsweise der Resonatorstrom oder die Verlustleistung des Resonators auf einen vorgebbaren Wert eingestellt wird, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Verlauf der Resonanzfrequenz und/oder der Dämpfung in Abhängigkeit der zur Resonatoranregung proportionalen Größe aufgezeichnet wird.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Resonatorstrom konstant gehalten und der Verlauf der Resonanzfrequenz und/oder der Dämpfung des Resonators aufgezeichnet wird.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Verlustleistung des Resonators konstant gehalten wird und der Verlauf der Resonanzfrequenz und/oder der Dämpfung des Resonators aufgezeichnet wird.

30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Resonator mit einem amplitudengeregelten Oszillator betrieben wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Resonanzfrequenz und/oder die Dämpfung in Abhängigkeit der Verlustleistung des Resonators oder des Resonatorstroms als Kurvenschar aufgezeichnet wird.

35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass die durch die Materialschicht verursachte Phasenänderung am Resonator gemessen und mit diesem Messwert die Oszillatorkreisfrequenz auf die Resonanzfrequenz des Resonators geregelt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Resonator in Kontakt mit einer Flüssigkeit eingesetzt wird.

40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Resonatormaterial bevorzugt GaPO_4 verwendet wird.

45

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

50

55

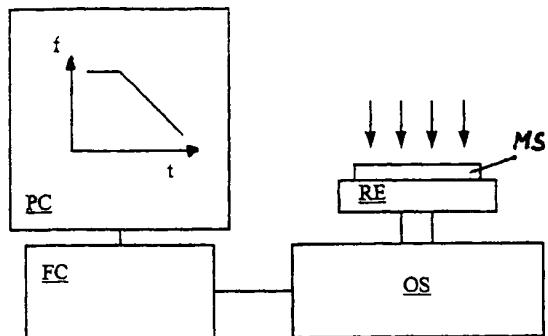


Fig. 1

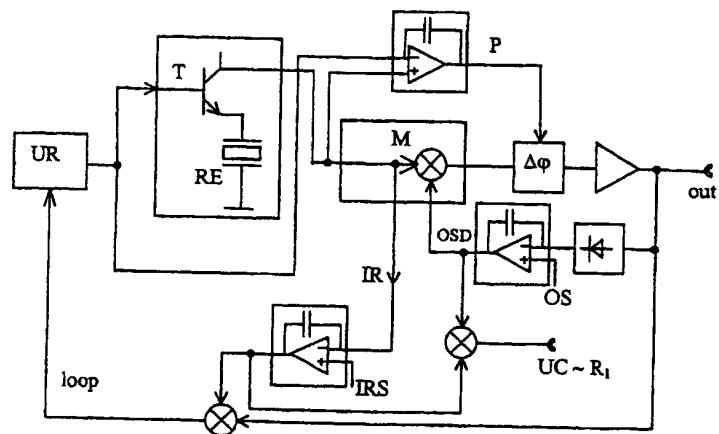


Fig. 2

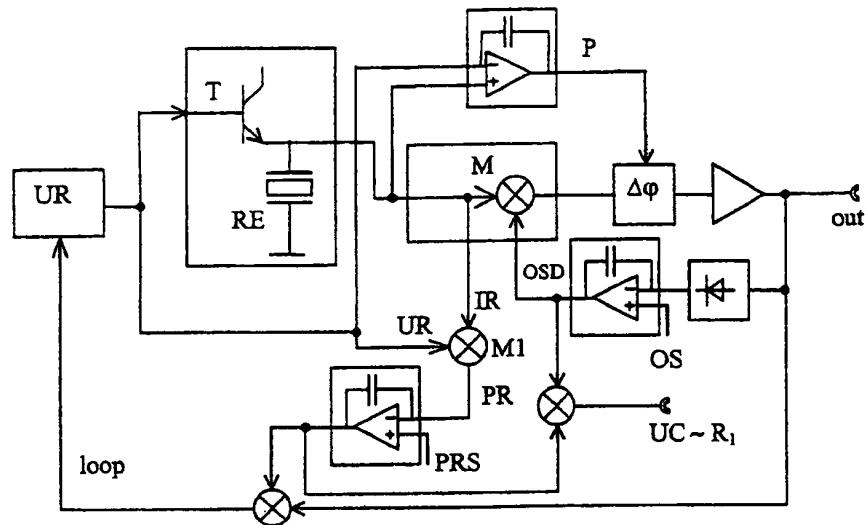


Fig. 3